

Practitioner's Docket No. 1581.29

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Shigetoyo Matsumura et al.

Application No.: 09/761,043

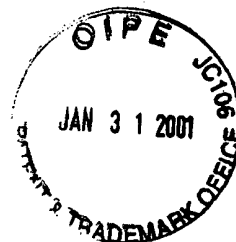
Group No.: n/a

Filed: 01/15/2001

Examiner: n/a

For: COLLOIDAL SILICA SLURRY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231



TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: Japan

Application Number: 2000-236454

Filing Date: 08/04/2000

Date: 1/31/01

Dennis G. LaPointe  
Signature of Practitioner

Reg. No.: 40,693

Tel. No.: 727-538-3800

Customer No.: 24040

Dennis G. LaPointe  
Mason & Associates, P.A.  
17757 US Hwy 19 N., Suite 500  
Clearwater, FL 33764

**CERTIFICATION UNDER 37 C.F.R. SECTIONS 1.8(a) AND 1.10\***  
(When using Express Mail, the Express Mail label number is **mandatory**;  
Express Mail certification is optional.)

I hereby certify that, on the date shown below, this correspondence is being:

**MAILING**

☐ deposited with the United States Postal Service in an envelope addressed to the Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231.

**37 C.F.R. Section 1.8(a)**

☒ with sufficient postage as first class mail.

**37 C.F.R. Section 1.10\***

☒ as "Express Mail Post Office to Address"  
Mailing Label No. EL 782227246 US  
(mandatory)

Date: Jan. 31, 2001

Lia H. Costello  
Signature  
Lia H. Costello, Legal Assistant

(type or print name of person certifying)

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月 4日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-236454

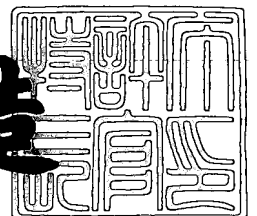
出 願 人  
Applicant (s):

扶桑化学工業株式会社

2001年 1月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3108866

【書類名】 特許願

【整理番号】 P900

【提出日】 平成12年 8月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09G 1/00

B01J 13/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区新高 2 丁目 6 番 6 号 扶桑化学工業株式会  
社神崎川事業所内

【氏名】 松村 茂豊

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区新高 2 丁目 6 番 6 号 扶桑化学工業株式会  
社神崎川事業所内

【氏名】 岡田 幸夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区新高 2 丁目 6 番 6 号 扶桑化学工業株式会  
社神崎川事業所内

【氏名】 馬奈木 龍夫

【発明者】

【住所又は居所】 京都府福知山市長田野町 1 丁目 5 番地 扶桑化学工業株  
式会社福知山事業所内

【氏名】 外山 景司

【発明者】

【住所又は居所】 京都府福知山市長田野町 1 丁目 5 番地 扶桑化学工業株  
式会社福知山事業所内

【氏名】 酒井 正年

【特許出願人】

【識別番号】 000238164

【氏名又は名称】 扶桑化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082072

【弁理士】

【氏名又は名称】 清原 義博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036892

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716749

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コロイド状シリカスラリー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コロイド状シリカに、5～100ppmの過酸化水素を添加してなることを特徴とするコロイド状シリカスラリー。

【請求項 2】 pHが6.0～8.0であることを特徴とする請求項 1 記載のコロイド状シリカスラリー。

【請求項 3】 前記コロイド状シリカは、シリケートエステルから製造された低金属コロイド状シリカであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のコロイド状シリカスラリー。

【請求項 4】 前記コロイド状シリカの金属含有量が、1ppm以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のコロイド状シリカスラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コロイド状シリカスラリーに関し、更に詳しくは、トランジスタ、ダイオードなどの微小回路、IC等の基板となるシリコンウェーハ及び配線等が施された半導体デバイスの表面を平坦化する研磨平坦処理の際に研磨剤として好適に用いられるコロイド状シリカスラリーに関し、その目的は、シリコンウェーハやシリコンウェーハ上の配線材料に対して腐食などの悪影響を与えることがなく、しかも、微生物の発生を抑制するとともに、コロイド粒子の粒径安定性に優れるために保存安定性が高く、長期間連続して使用することが可能なコロイド状シリカスラリーを提供することにある。

【0002】

【従来の技術】

粗く切断されたシリコンウェーハを、トランジスタ、ダイオードなどの微小回路、IC等を作り込むための基板として用いる場合、通常、シリコンウェーハの表面を微細に研磨することが必要である。

また、研磨処理されたシリコンウェーハの表面に配線処理を施して積層化する

際にも、配線された半導体デバイスの表面を微細に研磨して平坦化する必要がある。

このシリコンウェーハ及び配線が施された半導体デバイスの表面の微細な研磨の研磨剤には、従来からコロイド状シリカが用いられている。

このコロイド状シリカは、コストの面から循環再利用が行われており、長時間使用した場合、コロイド状シリカ中に菌類等の微生物が成長し、着色、浮遊物の形成、発臭を起こして研磨剤として使用できなくなる。これを防ぐため、亜塩素酸ナトリウム、ヘキサクロロフェン、グルタルアルデヒドのようなジアルデヒド、エチレンジアミン、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、ナトリウムペンタクロロフェネート、ホルムアルデヒド、3, 5-ジメチルトetraヒドロ1, 3, 5, 2-H-チアジアジン-2-チオン類等の抗菌剤をコロイド状シリカに添加することが提案されている。

しかしながら、これらの抗菌剤を添加したコロイド状シリカスラリーは、シリコンウェーハへの不純物の拡散やシリコンウェーハ上の配線材料の腐食の一因となることがあり、半導体部品の電気的特性に悪影響を及ぼすという問題点がある。

また、ナトリウム等の金属が多く含まれ、予測できない電気的特性の変化をもたらすという問題点もある。

さらに、前記したような従来の抗菌剤は、人体や環境に対する安全性は決して高いものではなく、このために、使用済のコロイド状シリカスラリーを処理する際に問題が残った。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、コロイド状シリカに抗菌・殺生物剤として過酸化水素を添加することにより、少ない配合量でも微生物の発生を抑制するとともに、コロイド粒子の粒径安定性に優れるために、長期間にわたって効果を持続することができるとともに、シリコンウェーハの研磨剤として、半導体部品の電気的特性に悪影響を与えることのないコロイド状シリカスラリーの提供を目的としている。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、コロイド状シリカに、5 ～ 1 0 0 p p m の過酸化水素を添加してなることを特徴とするコロイド状シリカスラリーに関する。

請求項 2 に係る発明は、p H が 6 . 0 ～ 8 . 0 であることを特徴とする請求項 1 記載のコロイド状シリカスラリーに関する。

請求項 3 に係る発明は、前記コロイド状シリカは、シリケートエステルから製造された低金属コロイド状シリカであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のコロイド状シリカスラリーに関する。

請求項 4 に係る発明は、前記コロイド状シリカの金属含有量が、1 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のコロイド状シリカスラリーに関する。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明に係るコロイド状シリカスラリーは、必須成分である抗菌・殺生物剤として過酸化水素を用いることを特徴としている。これは、抗菌・殺生物剤として過酸化水素を用いることにより、低濃度で長期間にわたって細菌や微生物の繁殖を抑制することができるからである。

以下、本発明に係るコロイド状シリカスラリーについて詳述する。

【 0 0 0 6 】

本発明に係るコロイド状シリカスラリーは、第一の必須成分であるコロイド状シリカと、第二の必須成分である抗菌・殺生物剤からなる。

本発明に係るコロイド状シリカスラリーの第一の必須成分であるコロイド状シリカは、被研磨材の表面を研磨するための研磨砥粒である。

コロイド状シリカは、水中又は有機溶媒中にシリカが微分散したゾルであり、その調製方法は特に限定されず、湿式法、シリカゲル解膠法、イオン交換法、加水分解法などを例示することができる。

【 0 0 0 7 】

本発明においては、コロイド状シリカのナトリウム等の金属含有量は少量であ

ることが好ましく、具体的には、金属含有量が、1 p p m以下であるとよい。これは、ナトリウム等の金属の含有量が、1 p p mを超えると、コロイド状シリカスラリーの金属の含有量が高くなり、半導体部品の電気的特性に悪影響を与えることがあるからである。

金属含有量が少ないコロイド状シリカとするには、その調製工程中においてナトリウム等の金属含有量を低下させてもよく、また調製後にイオン交換処理等によりナトリウム等の金属含有量を低下させてもよい。

#### 【 0 0 0 8 】

また、コロイド状シリカのp Hは6. 0～8. 0、好ましくは6. 5～7. 5の中性域となるように調製することが好ましい。これは、中性域から外れたコロイド状シリカ、即ち、p H 6. 0未満の酸性域及びp H 8. 0を超えるアルカリ性域のコロイド状シリカを用いて、コロイド状シリカスラリーを調製した場合、シリコンウェーハの腐食の一因となり、半導体部品の電気的特性に悪影響を及ぼすことがあるからである。

#### 【 0 0 0 9 】

特に本発明においては、シリケートエステルなどの高純度シリカ源から製造された低金属シリカゾルからなるコロイド状シリカを用いることが好ましい。これは、これらの化合物から製造されたコロイド状シリカのナトリウム等の金属含有量は、約1 p p m以下であるとともに、そのp Hは約6. 0～8. 0の中性域だからである。

#### 【 0 0 1 0 】

コロイド状シリカの粒径は特に限定されないが、平均粒子径として、5～3 0 0 n m、より好ましくは1 0～2 5 0 n mとなるように調整することが好ましい。これは、平均粒子径が5 n m未満の場合、十分な研磨速度を得ることができず、また3 0 0 n mより大きいと、被研磨面の表面の粗さが目立つようになり、滑らかな研磨面が得られず、いずれの場合も好ましくないからである。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明において、コロイド状シリカの配合量は、コロイド状シリカスラリー全量に対して、0. 0 5～5 0 重量%、好ましくは0. 1～3 0 重量%に調整する



ことが好ましい。これは、配合量が 0.05 重量%未満の場合は、研磨砥粒であるコロイド状シリカの配合量が少なすぎるために、実用的な研磨速度が得られず、また 50 重量%を超えて配合した場合は、均一な分散性が保てず、また高粘度となるために、いずれの場合も好ましくないからである。

## 【0012】

本発明に係るコロイド状シリカスラリーの第二の必須成分である抗菌・殺生物剤は、コロイド状シリカスラリー中における細菌類やカビ類の繁殖を防止するために配合される。

本発明では過酸化水素が抗菌・殺生物剤として用いられる。これは、過酸化水素は少ない配合量でもコロイド状シリカスラリー中における細菌類やカビ類の繁殖を長期間抑制することができるからである。しかも、過酸化水素は本発明におけるコロイド状シリカスラリーの pH 値である中性域において高い安定性を有するとともに、ナトリウム等の金属濃度を上昇させる心配がないからである。

また、過酸化水素を配合した後のコロイド状シリカは、ゲル状になることはなく研磨剤として使用することができる。さらに、過酸化水素はたとえ分解したとしてもその分解物は酸素と水であり、人体や環境に対する安全性の高いものである。

## 【0013】

抗菌・殺生物剤の配合量は特に限定されないが、確実に細菌類やカビ類などの繁殖を抑制することができる濃度であればよく、具体的には、コロイド状シリカスラリー全量に対して 5～100 ppm、好ましくは 10～50 ppm となるように調整するとよい。これは、抗菌・殺生物剤の配合量が 5 ppm 未満では、確実に細菌類やカビ類などの繁殖を抑制することができず、100 ppm を超えて配合しても、それ以上の効果が望めず、いずれの場合も好ましくないからである。

## 【0014】

以上説明した各成分を所望の濃度となるように水に混合又は溶解若しくは分散させることにより本発明に係るコロイド状シリカスラリーを調製することができる。尚、水としては、イオン交換水などの精製水、好ましくは純水を用いるとよ

い。

【0015】

このようにして調製した本発明に係るコロイド状シリカスラリーは、そのナトリウム等の金属の含有量は、1ppm以下であるとともに、そのpHは6.0～8.0、好ましくは6.5～7.5の中性域に維持されることになる。このために、本発明に係るコロイド状シリカスラリーは、微生物の発生を無くし、かつシリコンウェーハの研磨剤として、半導体部品の電気的特性に悪影響を与えることがない。

【0016】

尚、本発明に係るコロイド状シリカスラリーにおいては、上述の二つの必須成分の他に、研磨促進剤等を本発明の効果が損なわれない範囲内において適宜任意に配合することができる。

【0017】

【実施例】

以下、実施例を示すことにより本発明を詳細に説明する。尚、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

(試験例1；コロイド状シリカ中における過酸化水素の分解性試験1)

高純度コロイド状シリカ(商品名：PL-10，扶桑化学工業社製)に、過酸化水素をそれぞれ、100ppm、50ppm、30ppm、20ppm、10ppm添加した試料を作製した。37℃で1週間保存した後に、5mlを採取し、これに1mlの硫酸バナジウムを添加し、予め調製した比較サンプルの発色と比較(目視)して、過酸化水素の残存量を測定した。

尚、比較サンプルは、コロイド状シリカに、過酸化水素をそれぞれ、100ppm、50ppm、30ppm、20ppm、10ppm添加した試料5mlに、1mlの硫酸バナジウムを添加して調製した。

結果を表1に示す。

【0018】

【表 1】

	過酸化水素濃度 (ppm)				
添加濃度	100	50	30	20	10
添加直後	100	50	30	20	10
1日後	100～70	50～40	30～20	20～10	7～5
1週間後	100～70	50～40	30～20	20～10	7～5
2週間後	100～70	50～40	30～20	20～10	7～5
1ヶ月後	100～70	50～40	30～20	20～10	7～5

## 【0 0 1 9】

表 1 の結果の通り、37℃の条件で1日保存すると若干ではあるが、過酸化水素の分解が観察される。しかしながら、37℃の条件下で1週間、2週間及び1ヵ月経過後の過酸化水素の残存量の低下は観察されなかった。従って、短期的には過酸化水素の分解が若干観察されるが、中長期的にはそれ以上分解することはなく、過酸化水素はコロイド状シリカスラリーの抗菌・殺生物剤として好適に用いることができる。

## 【0 0 2 0】

(試験例 2 ; 過酸化水素添加による細菌繁殖抑制試験 1)

高純度コロイド状シリカ (商品名: PL-10, 扶桑化学工業社製) 10 ml に、過酸化水素をそれぞれ、500 ppm、100 ppm、50 ppm、10 ppm 添加した試料を作製した。この試料に、耐熱性芽胞菌等を含むコロイド状シリカより採取した菌 (菌数:  $5.1 \times 10^6$  / ml) を 1 ml 添加した。1週間、2週間、1ヵ月経過後に、それぞれ 1 ml ずつ採取して菌数を測定した。

また、1ヵ月経過後した各試料に、減菌した培地を 1 ml ずつ添加して、37℃で2日培養した後に、試験液中の菌の有無 (最終菌数) を調べた。

結果を表 2 に示す。

## 【0 0 2 1】

【表 2】

(単位：個/ml)

	添加濃度	過酸化水素			
		500ppm	100ppm	50ppm	10ppm
コロイダルシリカより 採取した菌	1週間後	0	0	0	0
	2週間後	0	0	0	0
	1ヶ月後	0	0	0	0
	最終菌数	0	0	0	0

## 【0 0 2 2】

表 2 の結果の通り、1 ヶ月培養後においても菌は全く検出されなかった。また最終的に培地を添加した後も菌は全く検出されなかった。従って、過酸化水素が抗菌・殺生物剤として低濃度でしかも長期間効果を維持できることが分かる。

## 【0 0 2 3】

(試験例 3；過酸化水素添加による細菌繁殖抑制試験 2)

過酸化水素又はアンモニアを滅菌水に添加した試料に、コロイド状シリカから採取した菌を添加して、過酸化水素の添加又はアンモニアによる pH 調整により菌数がどのように変化するのかを測定した。

まず、アンモニア又は過酸化水素を、アンモニアについては表 3 の各 pH 値となるように、また過酸化水素については表 3 の各濃度となるように、それぞれ 10 ml の滅菌水に添加して試料を作製した。次にコロイド状シリカから採取した菌の培養液を二段階（高濃度； $5.8 \times 10^3$  個/ml、低濃度；58 個/ml）に希釈した培養液を 1 ml ずつ各試料に添加して、1 時間後の菌数をフィルター濾過法により測定した。結果を表 3 に示す。

また、高純度コロイド状シリカ（商品名：PL-10，扶桑化学工業社製）に、過酸化水素をそれぞれ、500 ppm、100 ppm、50 ppm、10 ppm、5 ppm 添加した各試料を作製し、前記と同様の二段階（高濃度； $5.8 \times 10^3$  個/ml、低濃度；58 個/ml）に希釈した培養液を 1 ml ずつ各試料に添加した。一週間経過した後に培地を 1 ml 添加して、更に 2 日経過した後の菌の発育の有無を測定した。結果を表 4 に示す。

## 【0 0 2 4】

【表 3】

(単位：個/11ml)

菌液	ブランク	アンモニア				過酸化水素					
		pH9.5	pH10.0	pH10.5	pH11.0	500ppm	100ppm	50ppm	10ppm	5ppm	1ppm
高濃度	200<	200<	200<	200<	200<	1	57	152	61	200<	116
低濃度	40	57	49	51	49	0	0	0	0	5	2

【 0 0 2 5 】

【表 4】

菌液	ブランク	過酸化水素				
		500ppm	100ppm	50ppm	10ppm	5ppm
高濃度	発育	発育せず	発育せず	発育せず	発育せず	発育せず
低濃度	発育	発育せず	発育せず	発育せず	発育せず	発育

【 0 0 2 6 】

表 3 の結果の通り、滅菌水をアンモニアにより pH 調整したとしても細菌の繁殖を抑制することはできない。これに対して、過酸化水素を添加した場合は、1 ppm という、極少量の添加でも菌の繁殖を抑制できることが分かる。

また、表 4 の結果の通り、コロイド状シリカに過酸化水素を添加した場合は、約 10 ppm 以上の添加により菌の繁殖を抑制できることが分かる。

【 0 0 2 7 】

(試験例 4 ; 抗菌・殺生物剤を添加したコロイド状シリカの保存試験)

過酸化水素を 10 ppm、100 ppm 添加した高純度コロイド状シリカ（商品名：PL-10，扶桑化学工業社製）を、密閉容器内において 25℃ の条件下で保存し、過酸化水素を添加してから 24 時間経過後と、6 ヶ月経過後の平均粒子径と pH 値を測定した。平均粒子径はコールター社製のコールター N 4 計（商品名）を用いて測定した。尚、過酸化水素を添加しない高純度コロイド状シリカをブランクとして測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 2 8 】

【表 5】

	添加量(ppm)	24時間経過後		6ヶ月経過後	
		pH	平均粒子径(nm)	pH	平均粒子径(nm)
過酸化水素	10	7.1	220	6.9	221
過酸化水素	100	7.0	221	6.8	220
ブランク	-	7.1	221	6.8	219

【 0 0 2 9 】

表 5 の結果の通り、抗菌・殺生物剤として過酸化水素を添加したコロイド状シリカは、長期保存した場合であっても、最も影響を受けやすいとされる平均粒子径、pH 値に対して、殆ど影響を与えないことから、保存安定性に優れることが分かる。

【 0 0 3 0 】

## 【発明の効果】

本発明に係るコロイド状シリカスラリーは、コロイド状シリカと殺菌・殺生物剤である過酸化水素からなるものであるから、菌類等の微生物の発生を抑制するとともに、保存安定性に優れ、しかも電気的特性に悪影響を与えることがなく、シリコンウェーハの循環系研磨剤として好適に用いられるコロイド状シリカスラリーを得ることができる。

しかも、殺菌・殺生物剤である過酸化水素は、少ない配合量で長期間効果を維持することができるとともに、たとえ分解したとしても、分解物は酸素と水であり、人体や環境に対する安全性の高いものとすることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコンウェーハやシリコンウェーハ上の配線材料に対して腐食などの悪影響を与えることがなく、しかも、微生物の発生を抑制するとともに、コロイド粒子の粒径安定性に優れるために保存安定性が高く、長期間連続して使用することが可能なコロイド状シリカスラリーを提供することにある。

【解決手段】 コロイド状シリカに、5～100ppmの過酸化水素を添加してなることを特徴とするコロイド状シリカスラリーとする。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 3 8 1 6 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 3 番 1 0 号

氏 名 扶桑化学工業株式会社